

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

15.07.03

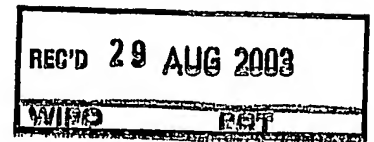
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 6月14日
Date of Application:

出願番号 特願2002-175130
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2002-175130]

出願人 ダイキン工業株式会社
Applicant(s):

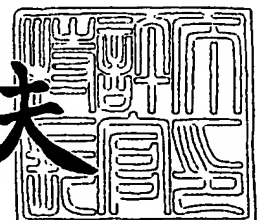


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 YK02-1040
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07C 43/17
【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 荒瀬 琢也

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 石井 健二

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 篠木 紀之

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086586

【弁理士】

【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

【識別番号】 100115820

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 みのり

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0006907

【プルーフの要否】 要

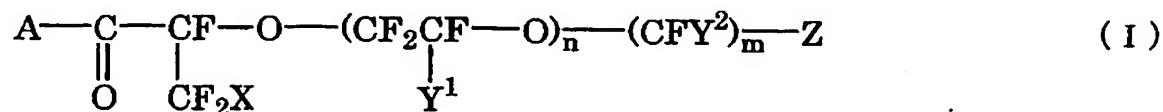
【書類名】 明細書

【発明の名称】 水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法

【特許請求の範囲】

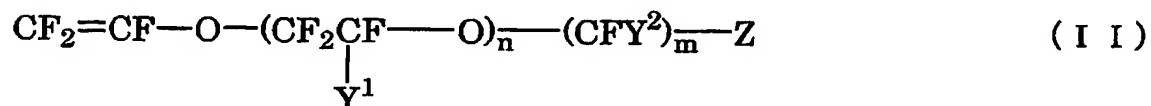
【請求項1】 下記一般式 (I)

【化1】



(式中、Aは $-\text{OM}^1$ 又は $-\text{OM}^2$ $1/2$ を示し、 M^1 はアルカリ金属を示し、 M^2 はアルカリ土類金属を示す。Xはハロゲン原子を示す。 Y^1 及び Y^2 は同一又は異なって、フッ素原子、塩素原子、パーフルオロアルキル基若しくはフルオロクロロアルキル基を示す。nは0～3の整数を示す。n個の Y^1 は同一であってもよいし、異なってもよい。mは1～5の整数を示す。m個の Y^2 は同一であってもよいし、異なってもよい。Zは親水基を示す。)で表される含フッ素2-アルコキシプロピオン酸誘導体を、配位有機溶媒の存在下に、70℃以上、170℃未満である温度で熱分解することにより、下記一般式 (II)

【化2】



(式中、 Y^1 、 Y^2 、Z、n及びmは前記と同じである。)で表される水溶性含フッ素ビニルエーテルを製造することよくなる水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法であって、

前記配位有機溶媒は、前記 M^1 のイオン又は前記 M^2 のイオンに配位能を有するものであり、

前記配位有機溶媒は、前記含フッ素2-アルコキシプロピオン酸誘導体100質量部に対し10～1000質量部である

ことを特徴とする水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法。

【請求項2】 親水基は、 $-\text{COOM}^3$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}^3$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}^3$ 、 $-\text{O}$

2PM^3 、 $-\text{OP}(\text{OM}^3)_2$ 、 $-\text{O}_2\text{P}(\text{OM}^3)$ 、 $-\text{OPO}(\text{OM}^3)_2$ 、 $-\text{PO}_2(\text{OM}^3)$ 、 $-\text{PO}(\text{OM}^3)_2$ 、 $-\text{COOM}^4_{1/2}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}^4_{1/2}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}^4_{1/2}$ 、 $-\text{O}_2\text{PM}^4_{1/2}$ 、 $-\text{OP}(\text{OM}^4_{1/2})_2$ 、 $-\text{O}_2\text{P}(\text{OM}^4_{1/2})$ 、 $-\text{OPO}(\text{OM}^4_{1/2})_2$ 、 $-\text{PO}_2(\text{OM}^4_{1/2})$ 、 $-\text{PO}(\text{OM}^4_{1/2})_2$ 、又は、鉱酸若しくは脂肪酸の共役塩基と塩を形成している置換アンモニオ基（置換基は2～3個の同一若しくは異なるアルキル基）であり、 M^3 は、アルカリ金属、水素原子又は $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ を示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、水素原子若しくは炭素数1～4のアルキル基を示し、 M^4 は、アルカリ土類金属を示す請求項1記載の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法。

【請求項3】 熱分解は、70℃以上、150℃未満である温度で行うものである請求項1又は2記載の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法。

【請求項4】 配位有機溶媒は、含フッ素2-アルコキシプロピオン酸誘導体100質量部に対し30～300質量部である請求項1、2又は3記載の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法。

【請求項5】 配位有機溶媒は、非プロトン性の有機極性溶媒からなるものである請求項1、2、3又は4記載の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法。

【請求項6】 非プロトン性の有機極性溶媒は、エーテル系溶媒、スルホラン、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド及び／又はテトラメチル尿素である請求項5記載の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法。

【請求項7】 エーテル系溶媒は、グライム系溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソール及び／又はクラウンエーテルである請求項6記載の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法。

【請求項8】 グライム系溶媒は、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル及び／又はジエチレングリコールモノエチルエーテルである請求項7記載の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法。

【請求項 9】 非プロトン性の有機極性溶媒は、グライム系溶媒である請求項 5 記載の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法。

【請求項 10】 非プロトン性の有機極性溶媒は、ジエチレングリコールジメチルエーテルである請求項 5 記載の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法。

【請求項 11】 ジエチレングリコールジメチルエーテルは、含水率が 250 ppm 以下のものである請求項 10 記載の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法。

【請求項 12】 n は、0 又は 1 である請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 又は 11 記載の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法。

【請求項 13】 Z は、 $-SO_3M^3$ 又は $-SO_3M^4$ $1/2$ である請求項 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 又は 12 記載の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法。

【請求項 14】 Z は、 $-SO_3M^3$ であり、 A は、 $-OM^1$ 又は $-OM^2$ $1/2$ であり、 Y^1 は、トリフルオロメチル基であり、 Y^2 は、フッ素原子であり、 m は、2 である請求項 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 又は 12 記載の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法。

【請求項 15】 n は、0 である請求項 14 記載の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、含フッ素 2-アルコキシプロピオン酸誘導体から水溶性含フッ素ビニルエーテルを収率良く得ることができる製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

末端に親水基を有する含フッ素ビニルエーテルは、そのまま又は末端の親水基をフッ素化若しくはエステル化、アミド化、イミド化により保護をしてから、他のフルオロオレフィン等と重合させ、共重合体を得るために用いることができる。

【0003】

得られる共重合体は、塩形成性の親水基を有することができるので、イオン交換膜として食塩電解、化学センサー、分離膜、燃料電池等に利用することが検討されており、また、粉体のまま高分子超強酸触媒としての利用や、リチウム電池等への利用も可能である。

【0004】

水溶性含フッ素ビニルエーテルを得る方法として、国際公開第98/43952号パンフレットには、カルボキシル基が金属塩を形成してなる含フッ素2-アルコキシプロピオン酸誘導体を加熱することにより、脱炭酸させる熱分解反応が開示されている。この熱分解反応は、従来、含フッ素2-アルコキシプロピオン酸誘導体のオリゴマーを生成してしまう副反応を伴うという問題があった。

【0005】

この熱分解反応の条件として、国際公開第01/28989号パンフレットには、金属イオンに配位能を有する触媒を含フッ素2-アルコキシプロピオン酸誘導体100重量部あたり1～5重量部用い、170～230℃で行うことが好ましいと開示されている。

【0006】

しかしながら、このような条件下では、副生成物であるオリゴマーが大量に生成して収率が低下し、特に、サイズの大きい反応器を用いる大スケールの反応では、昇温降温に長時間を要することとなり、オリゴマーの生成量が更に増大するので、工業的に適用することが困難であるという問題があった。

【0007】

この熱分解反応の目的生成物である水溶性含フッ素ビニルエーテルは、高沸点の塩であるので、精製の方法としては、蒸留等を用いることができず、再結晶が有力な方法となる。しかしながら、オリゴマーが多量に混在すると、オリゴマーには結晶性がないので水溶性含フッ素ビニルエーテルの結晶化は容易でなく、再結晶による精製が困難になるという問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記現状に鑑み、含フッ素2-アルコキシプロピオン酸誘導体

から水溶性含フッ素ビニルエーテルを収率良く得ることができる製造方法を提供することにある。

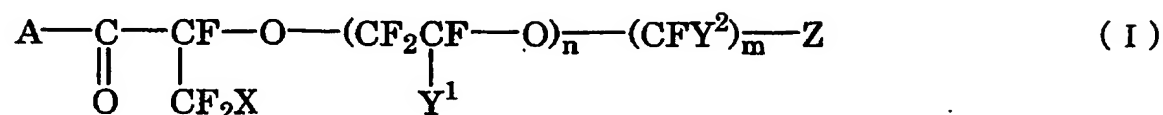
【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記一般式 (I)

【0010】

【化3】

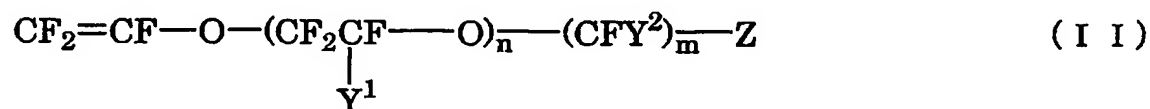


【0011】

(式中、Aは $-\text{OM}^1$ 又は $-\text{OM}^2$ $1/2$ を示し、 M^1 はアルカリ金属を示し、 M^2 はアルカリ土類金属を示す。Xはハロゲン原子を示す。 Y^1 及び Y^2 は同一又は異なって、フッ素原子、塩素原子、パーフルオロアルキル基若しくはフルオロクロロアルキル基を示す。nは0～3の整数を示す。n個の Y^1 は同一であってもよいし、異なってもよい。mは1～5の整数を示す。m個の Y^2 は同一であってもよいし、異なってもよい。Zは親水基を示す。)で表される含フッ素2-アルコキシプロピオン酸誘導体を、配位有機溶媒の存在下に、70℃以上、170℃未満である温度で熱分解することにより、下記一般式 (II)

【0012】

【化4】



【0013】

(式中、 Y^1 、 Y^2 、Z、n及びmは上記と同じである。)で表される水溶性含フッ素ビニルエーテルを製造することよりなる水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法であって、上記配位有機溶媒は、上記 M^1 のイオン又は上記 M^2 のイオンに配位能を有するものであり、上記配位有機溶媒は、上記含フッ素2-アルコキ

シプロピオン酸誘導体 100 質量部に対し 10～1000 質量部であることを特徴とする水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法である。

以下に本発明を詳細に説明する。

【0014】

本発明の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法は、上記一般式 (I) で表される含フッ素 2-アルコキシプロピオン酸誘導体を熱分解することよりなるものである。

【0015】

上記一般式 (I) で表される含フッ素 2-アルコキシプロピオン酸誘導体は、上記一般式 (I) における A が $-OM^1$ 又は $-OM^2_{1/2}$ を示し、 M^1 はアルカリ金属を示し、 M^2 はアルカリ土類金属を示すものである。上記 M^1 のアルカリ金属としては特に限定されず、例えば、Li、Na、K、Cs 等が挙げられる。上記 M^2 のアルカリ土類金属としては特に限定されず、例えば、Mg、Ca 等が挙げられる。好ましくは、A は $-OM^1$ であり、 M^1 は、工業的には安価な Na である。

【0016】

上記一般式 (I) における X はハロゲン原子を示す。上記ハロゲン原子としては特に限定されず、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子の何れであってもよい。

【0017】

上記一般式 (I) における Y^1 及び Y^2 は同一又は異なって、フッ素原子、塩素原子、パーフルオロアルキル基若しくはフルオロクロロアルキル基を示す。上記パーフルオロアルキル基としては、特に限定されず、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等が挙げられる。上記フルオロクロロアルキル基としては特に限定されず、例えば、ジフルオロクロロメチル基等が挙げられる。好ましくは、 Y^1 はトリフルオロメチル基であり、 Y^2 はフッ素原子である。

【0018】

上記一般式 (I) における n は 0～3 の整数を示す。n 個の Y^1 は同一であってもよいし、異なってもよい。上記含フッ素 2-アルコキシプロピオン酸誘導

体の単位重量当りに多くの親水基を含有するためには、上記 n は、0 又は 1 であることが好ましく、0 であることがより好ましい。

上記一般式 (I) における m は 1 ～ 5 の整数を示す。 m 個の Y^2 は同一であつてもよいし、異なつていてもよい。上記 m が大きいほど酸としての強度は強くなるが、上記含フッ素 2-アルコキシプロピオン酸誘導体の単位重量当たりの親水基の数が減少するので、上記 m は、2 であることが好ましい。

【0019】

上記一般式 (I) における Z は親水基を示す。上記親水基としては特に限定されず、例えば、 $-\text{COOM}^3$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}^3$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}^3$ 、 $-\text{O}_2\text{PM}^3$ 、 $-\text{OP}(\text{OM}^3)_2$ 、 $-\text{O}_2\text{P}(\text{OM}^3)$ 、 $-\text{OPO}(\text{OM}^3)_2$ 、 $-\text{PO}_2(\text{OM}^3)$ 、 $-\text{PO}(\text{OM}^3)_2$ 、 $-\text{COOM}^4_{1/2}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}^4_{1/2}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}^4_{1/2}$ 、 $-\text{O}_2\text{PM}^4_{1/2}$ 、 $-\text{OP}(\text{OM}^4_{1/2})_2$ 、 $-\text{O}_2\text{P}(\text{OM}^4_{1/2})$ 、 $-\text{OPO}(\text{OM}^4_{1/2})_2$ 、 $-\text{PO}_2(\text{OM}^4_{1/2})$ 、 $-\text{PO}(\text{OM}^4_{1/2})_2$ 、又は、鉍酸若しくは脂肪酸の共役塩基と塩を形成している置換アンモニオ基（置換基は 2 ～ 3 個の同一若しくは異なるアルキル基）等が挙げられる。

【0020】

上記 M^3 は、アルカリ金属、水素原子又は $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ を示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なつて、水素原子若しくは炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を示す。アルカリ金属としては、例えば、上記 M^1 で例示したものと同一のもの等が挙げられる。上記 M^4 は、アルカリ土類金属であり、アルカリ土類金属としては、例えば、上記 M^2 で例示したものと同一のもの等が挙げられる。

【0021】

本明細書において、上記「置換アンモニオ基」とは、窒素原子と、この窒素原子が上記一般式 (I) における $-(\text{CFY}^2)_m-$ で表される部位以外に共有結合している 2 ～ 3 個の同一又は異なるアルキル基とからなる基を意味する。

上記置換アンモニオ基としては特に限定されず、例えば、 $-\text{NR}^5\text{R}^6\text{H}$ 、 $-\text{NR}^5\text{R}^6\text{R}^7$ (R^5 、 R^6 及び R^7 は同一又は異なつて、アルキル基を示す。) 等が挙げられる。上記置換アンモニオ基は、1 価又は 2 価以上の鉍酸若しくは脂

脂肪酸の共役塩基と塩を形成している。上記鉍酸としては特に限定されず、例えば、塩酸、リン酸、硫酸、硝酸等が挙げられる。上記脂肪酸としては特に限定されず、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等が挙げられる。

【0022】

上記一般式 (I) における上記 Z としては、好ましくは、 $-\text{SO}_3\text{M}^3$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}^4$ 、 $1/2$ であり、より好ましくは、 $-\text{SO}_3\text{M}^3$ であり、更に好ましくは、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ である。

【0023】

本発明は、上記一般式 (I) で表される含フッ素 2-アルコキシプロピオン酸誘導体が、上記一般式 (I) において上記 A は $-\text{OM}^1$ 、上記 M^1 は Na であり、上記 X はフッ素原子であり、上記 n は 0 であり、上記 Y^2 はフッ素原子であり、上記 m は 2 であり、上記 Z は $-\text{SO}_3\text{M}^3$ 、上記 M^3 は Na であるものの場合に好適な方法である。

【0024】

上記一般式 (I) で表される含フッ素 2-アルコキシプロピオン酸誘導体を得る方法としては特に限定されず、例えば、公知の方法等を用いることができる。上記一般式 (I) で表される含フッ素 2-アルコキシプロピオン酸誘導体のうち、例えば、下記一般式

【0025】

【化 5】

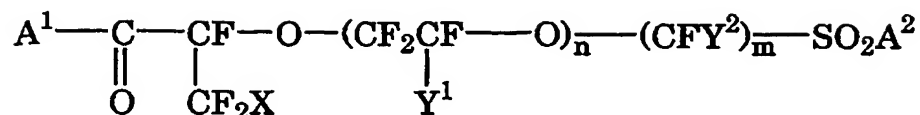


【0026】

(式中、X、 Y^1 、 Y^2 、n、m、 M^1 及び M^3 は上記と同じである。) で表される化合物は、下記一般式

【0027】

【化 6】



【0028】

(式中、 A^1 はアルコキシ基又はハロゲン原子を示し、 A^2 はハロゲン原子を示す。 X 、 Y^1 、 Y^2 、 n 及び m は上記と同じである。) で表される化合物を、中和試薬を用いて中和又はケン化することにより得られる。

【0029】

本発明の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法は、上記一般式 (I) で表される含フッ素 2-アルコキシプロピオン酸誘導体を配位有機溶媒の存在下に熱分解することにより、上記一般式 (II) で表される水溶性含フッ素ビニルエーテルを製造することよりなるものである。

【0030】

上記配位有機溶媒は、上記 M^1 のイオン又は上記 M^2 のイオンに配位能を有するものである。上記配位有機溶媒は、本発明の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法において、上記一般式 (I) で表される含フッ素 2-アルコキシプロピオン酸誘導体が有する M^1 のイオン又は M^2 のイオンに配位することにより、脱炭酸反応を促進する触媒作用を有する。

【0031】

上記配位有機溶媒としては、上記 M^1 のイオン又は上記 M^2 のイオンに配位能を有するものであれば特に限定されないが、非プロトン性の有機極性溶媒からなるものであることが好ましい。上記非プロトン性の有機極性溶媒としては特に限定されず、例えば、エーテル系溶媒、スルホラン、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素等が挙げられ、これらのなかから 1 種又は 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

【0032】

上記エーテル系溶媒としては特に限定されず、例えば、グライム系化合物、ジエ

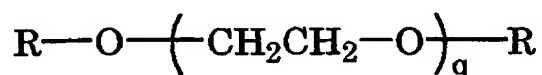
チルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソール、クラウンエーテル等が挙げられ、これらのなかから1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0033】

上記グライム系化合物は、炭化水素系エーテル化合物であり、下記一般式で表される。

【0034】

【化7】



【0035】

(式中、Rは $-\text{C}_p\text{H}_{2p+1}$ を示し、pは1～5の整数を示し、qは1～10の整数を示す。)

上記グライム系化合物としては、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエトキシエタン等が挙げられ、これらのなかから1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0036】

上記非プロトン性の有機極性溶媒としては、グライム系溶媒であることが好ましく、ジエチレングリコールジメチルエーテルであることがより好ましい。上記ジエチレングリコールジメチルエーテルは、含水率が250ppm以下であることが好ましい。

【0037】

本発明において熱分解を行う際、上記配位有機溶媒そのものを分散媒とすることができるが、上記配位有機溶媒とともに不活性溶媒を用いてもよい。上記不活性溶媒としては、水溶性含フッ素ビニルエーテルの収率を高めるために、脱水が容易なフルオロカーボン類が好ましい。上記フルオロカーボン類としては特に限定

されず、例えば、エーテル化されていてもよいフルオロカーボン類、フルオロクロロカーボン類等が挙げられ、なかでも、パーフルオロカーボン類、パーフルオロクロロカーボン類が好ましい。上記不活性溶媒としては、1種又は2種以上を用いることができる。

【0038】

上記配位有機溶媒は、上記含フッ素2-アルコキシプロピオン酸誘導体100質量部に対し10～1000質量部用いられる。上記範囲内であると、熱分解開始温度が低くなり副生物の生成を抑えることができる。10質量部未満であると、熱分解反応が遅くなったり、熱分解が不十分であるおそれがある。1000質量部を超えると、大きな反応器が必要となるので工業的に不利となる。好ましい下限は、30質量部であり、好ましい上限は、300質量部である。

【0039】

本発明の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法は、上述の含フッ素2-アルコキシプロピオン酸誘導体を、上記配位有機溶媒の存在下に、70℃以上、170℃未満である温度で熱分解することにより、一般式(II)で表される水溶性含フッ素ビニルエーテルを製造することよりなることを特徴とするものである。

【0040】

170℃以上であると、大量の副生物が生成する。上記副生物としては明確ではないが、例えば、上記含フッ素2-アルコキシプロピオン酸誘導体と上記水溶性含フッ素ビニルエーテルとが反応し、又は、上記水溶性含フッ素ビニルエーテル同士が反応して生成される、下記一般式

【0041】

【化8】



【0042】

(式中、kは2～15の整数を示し、Y¹、Y²、Z、n及びmは上記と同じである。)で表されるオリゴマー等であると思われる。上記副生物が多くなると、

上記水溶性含フッ素ビニルエーテルの収率が下がる。特に、反応器のサイズが大きくなると、昇温及び降温に時間がかかるようになり、上記水溶性含フッ素ビニルエーテルが高温に曝される時間が長くなるので、副生物の生成量が更に多くなる。

また、水溶性含フッ素ビニルエーテルの精製方法としては再結晶が有力な方法であるが、副生物には結晶性がないので、多量の副生物の存在下に水溶性含フッ素ビニルエーテルを結晶化することは困難となる。

【0043】

本発明において熱分解を行う際、温度が70℃未満であると、上記副生物の生成量を抑制することができるが、熱分解に時間がかかる、又は、熱分解が行われないうちがある。熱分解は、70℃以上、150℃未満である温度で行うものであることが好ましい。なお、熱分解は、上記含フッ素2-アルコキシプロピオン酸誘導体、触媒及び所望により用いる不活性溶媒を充分乾燥させて水分を除去してから行うことが好ましい。

【0044】

本発明において熱分解の反応時間は、熱分解を行う温度によるが、反応温度に達してから10～600分間であることが好ましい。反応時間が10分間未満であると、熱分解が不十分となるおそれがある。より好ましい下限は、30分間であり、より好ましい上限は、300分間である。

【0045】

上記一般式(I I)で表される水溶性含フッ素ビニルエーテルは、上記一般式(I I)におけるY¹、Y²、Z、n及びmが、上記一般式(I)におけるものと同じであるものである。

【0046】

本発明の方法によれば、70℃以上、170℃未満である温度で熱分解することにより、副生物の生成を抑えることができるので、含フッ素2-アルコキシプロピオン酸誘導体から水溶性含フッ素ビニルエーテルを収率良く得ることができる。

【0047】

得られた水溶性含フッ素ビニルエーテルは、そのまま又は末端の親水基をフッ素化若しくはエステル化、アミド化、イミド化により保護をしてから、他のフルオロオレフィン等と重合させることにより共重合体を得ることができる。

得られた共重合体は、塩形成性の親水基を有しているので、電解質膜として、イオン交換膜、隔膜等に好適に用いられ、イオン交換膜としては、例えば、食塩電解、化学センサー、分離膜、燃料電池等に利用することができる。得られた共重合体は、また、粉体のまま高分子超強酸触媒としての利用や、液体にしてリチウム電池等への利用も可能である。

【0048】

【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

製造例 1

含フッ素 2-アルコキシプロピオン酸誘導体の合成

1. 1) 6 リットルのガラスライニング製耐圧オートクレイブに、サルファン（日曹金属化学社製）より新たに蒸留した SO_3 2 リットルを入れ、内部空間を純窒素ガスで置換パージ後、テトラフルオロエチレンを圧入したところ、直ちに発熱反応が開始したので、温度を $40 \sim 60^\circ\text{C}$ に、圧力を $0.1 \sim 0.2 \text{ MPa}$ に調節しながら反応を継続し、40 分後に生成物が 5.2 リットルまで増量し、テトラフルオロエチレンの吸収が起こらなくなったところで冷却して、反応を停止した。反応物は、無色透明の液体で、蒸留によりほぼ純粋のテトラフルオロエタン β -サルトンであることがわかった。

【0049】

1. 2) 6 リットルのガラスライニング製耐圧オートクレイブに 300°C で充分乾燥したフッ化カリウム 400 g を入れ、直ちに窒素気流下に密封し、次いでジエチレングリコールジメチルエーテル 1 リットルを入れ、工程 1. 1) で得たサルトン 1 リットルを徐々に滴下した。著しい発熱反応が起こり、遊離の $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OK}$ の生成も認められたが、ほぼ定量的に $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{COF}$ への異性化反応の完結したことが ^{19}F -NMR により確認された。

【0050】

1. 3) 工程1. 2) で用いたのと同じ反応器を用い、同条件で生成した $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{COF}$ に 25°C でヘキサフルオロプロピレンオキシド〔HFPO〕ガスを 0.2MPa まで圧入すると、直ちに発熱反応が開始したので、 $20\sim40^\circ\text{C}$ に温度調節しながら $0.1\sim0.2\text{MPa}$ の圧力下で3時間反応を継続した。その後、圧力降下速度が小さくなったので反応を中断し、残存ガスを放出した。生成物の体積は 2.7 リットルで、生成物は黄色の上相と無色の下相からなり、蒸留によると、生成物の 90 体積％はHFPOの1付加体である下記化合物 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ であり、わずかに $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{COF}$ と2付加体の生成が認められた。

【0051】

1. 4) 工程1. 3) で得た化合物を 20 質量％水酸化ナトリウム水溶液で中和処理して、定量的に含フッ素2-アルコキシプロピオン酸誘導体として下記式で表される化合物



の 36 質量％水溶液を得た。得られた水溶液を濾過して不溶の NaF を除いた後、 80°C で 36 時間、更に 120°C で 2 時間乾燥させた。

【0052】

実施例1

攪拌器を備えた 20 リットルのガラス容器に、製造例1で得られた含フッ素2-アルコキシプロピオン酸誘導体 $\text{NaOC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 6.4kg と、ジエチレングリコールジメチルエーテル 5.3kg （上記含フッ素2-アルコキシプロピオン酸誘導体 100 質量部に対し 83 質量部）とを投入した。マントルヒーターにて加熱を行ったところ、内温が 100°C に達した時点から CO_2 が発生し、その後内温が 140°C に達するまで徐々に昇温した。 180 分間加熱したところで CO_2 の発生が収まったため、加熱を終了した。得られた反応液に純水 6 リットルを入れて溶解させ、ジエチレングリコールジメチルエーテルをクロロホルムで 7 回抽出し、水溶液を得た。

【0053】

得られた水溶液を ^{19}F -NMRで測定し、水溶性含フッ素ビニルエーテル $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ の $-\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ の下線部のフッ素原子に由来する 83.3 ppm 付近の大きなピークと副生物に由来する $78\sim 85\text{ ppm}$ の多数の小さなピークとの比較を行ったところ、〔水溶性含フッ素ビニルエーテル〕：〔副生物〕の比率は $100:9$ であった。また、得られた水溶液を蒸発乾固させたところ、容易に結晶化し、再結晶法によって精製することができた。

【0054】

比較例 1

攪拌器及び還流冷却器を備えた20リットルのガラス容器に、製造例1で得られた含フッ素2-アルコキシプロピオン酸誘導体 $\text{NaOC}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 6.4kgと、不活性溶媒として $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCl})_3\text{Cl}$ 17.7kgと、ジエチレングリコールジメチルエーテル240g（上記含フッ素2-アルコキシプロピオン酸誘導体100質量部に対し3質量部）とを投入した。マントルヒーターにて加熱を行ったところ、内温が 180°C に達した時点から CO_2 が発生し、還流条件下（内温 203°C ）で7時間加熱したところで CO_2 の発生が収まったため、加熱を終了した。冷却後、得られた反応液を濾過し、固形分を HCFCl_2 で洗浄した後、得られた固形分を水に溶解させて水溶液を得た。

【0055】

得られた水溶液を ^{19}F -NMRで測定し、水溶性含フッ素ビニルエーテル $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ の $-\text{OCF}_2\text{CF}_2-$ の下線部のフッ素原子に由来する 83.3 ppm 付近の大きなピークと副生物に由来する $78\sim 85\text{ ppm}$ の多数の小さなピークとの比較を行ったところ、〔水溶性含フッ素ビニルエーテル〕：〔副生物〕の比率は $100:102$ であった。また、得られた水溶液を蒸発乾固させたところ、水あめ状になるだけで結晶は生じず、再結晶法によって精製することはできなかった。

【0056】

【発明の効果】

本発明の水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法は、上述の構成を有するので、含フッ素 2-アルコキシプロピオン酸誘導体から水溶性含フッ素ビニルエーテルを収率良く得ることができる。

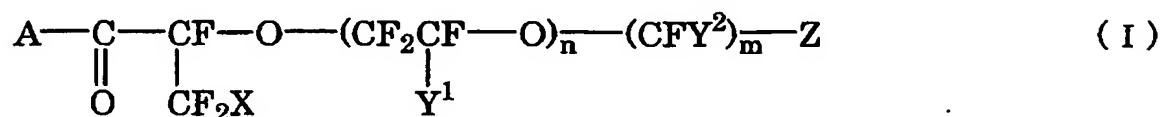
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 含フッ素 2-アルコキシプロピオン酸誘導体から水溶性含フッ素ビニルエーテルを収率良く得ることができる製造方法を提供する。

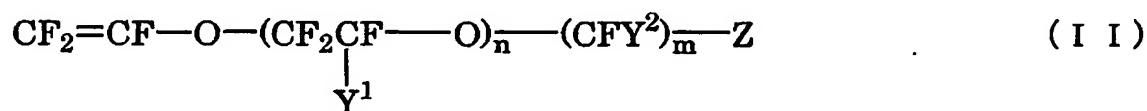
【解決手段】 下記一般式 (I)

【化 1】



(式中、A は $-\text{OM}^1$ 又は $-\text{OM}^2$ $1/2$ を示し、 M^1 はアルカリ金属を示し、 M^2 はアルカリ土類金属を示す。X はハロゲン原子を示す。 Y^1 及び Y^2 は同一又は異なって、フッ素原子、塩素原子、パーフルオロアルキル基若しくはフルオロクロロアルキル基を示す。n は 0 ~ 3 の整数を示す。n 個の Y^1 は同一であってもよいし、異なってもよい。m は 1 ~ 5 の整数を示す。m 個の Y^2 は同一であってもよいし、異なってもよい。Z は親水基を示す。) で表される含フッ素 2-アルコキシプロピオン酸誘導体を、配位有機溶媒の存在下に、70℃以上、170℃未満である温度で熱分解することにより、下記一般式 (II)

【化 2】



(式中、 Y^1 、 Y^2 、Z、n 及び m は上記と同じである。) で表される水溶性含フッ素ビニルエーテルを製造することよる水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法であって、上記配位有機溶媒は、上記 M^1 のイオン又は上記 M^2 のイオンに配位能を有するものであり、上記配位有機溶媒は、上記含フッ素 2-アルコキシプロピオン酸誘導体 100 質量部に対し 10 ~ 1000 質量部であることを特徴とする水溶性含フッ素ビニルエーテル製造方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-175130
受付番号	50200872014
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 6月17日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 6月14日
-------	-------------

次頁無

特願 2002-175130

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002853]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

氏 名

ダイキン工業株式会社